

AN 1978:425986 CAPLUS  
 DN 89:25986  
 TI Swellable substances  
 IN Nishimura, Motoichi  
 PA C. I. Kasei Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C08G081-02  
 CC 39-10 (Textiles)  
 FAN.CNT 1

JP 53-25692

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
✓ PI	JP 53025692	A2	19780309	JP 1976-100389	19760823
	JP 59023333	B4	19840601		
PRAI	JP 1976-100389		19760823		

AB Mixts. of unsatd. dicarboxylic acid anhydride-lower olefin copolymers, poly(vinyl alc.) (sapon. degree 80-99% and d.p. 50-2400), and polyols were reacted with formation of crosslinks. Thus, 100 parts mixt. contg. 100 g isobutylene-maleic anhydride copolymer in 40 g of 28% aq. NH3 was mixed with 50 parts poly(vinyl alc.) (99% sapon. degree and d.p. 1700) and 100 parts polyethylene glycol (mol. wt. 200), dild. with 500 parts H2O, coated (300 g solids/m2) on a polyester nonwoven fabric 60 g/m2), and heat-treated 30 min at 100.degree.. The fabric obtained with reversible swellability showed no **water leakage** at 8.5 kg/cm2 pressure.

ST swellability nonwoven polyester fabric; maleic copolymer fabric swellable coating; glycol crosslinking maleic copolymer; polyvinyl alc crosslinking maleic copolymer; waterproofing nonwoven fabric

IT Coating materials  
 (crosslinked isobutene-maleic anhydride copolymer, for polyester nonwoven fabrics, for reversible swellability)

IT Polyester fibers, uses and miscellaneous  
 RL: USES (Uses)  
 (nonwoven fabrics, with reversible swellability, crosslinked polymer coatings for manuf. of)

IT Waterproofing  
 (of polyester nonwoven fabrics, with crosslinked isobutene-maleic anhydride copolymer coatings with reversible swellability)

IT Swelling, physical  
 (reversible, of polyester nonwoven fabrics treated with crosslinked isobutene-maleic anhydride copolymers)

IT 9002-89-5D, reaction products with isobutene-maleic anhydride copolymer and polyols 25322-68-3D, reaction products with isobutene-maleic anhydride copolymer and poly(vinyl alc.) 26426-80-2D, reaction products with poly(vinyl alc.) and polyols  
 RL: USES (Uses)  
 (polyester nonwoven fabric coated by, with reversible swellability and waterproofness)

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

## 公開特許公報

昭53-25692

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 G 81/02

識別記号

⑫日本分類  
26(3) F 22

庁内整理番号  
6779-45

⑬公開 昭和53年(1978)3月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

### ⑭膨潤性物質の製造方法

与野市上落合神明324の4

⑮特 願 昭51-100389

⑯出 願 昭51(1976)8月23日

⑰発 明 者 西村元一

⑱出 願 人 シーアイ化成株式会社

東京都中央区宝町1丁目1番地

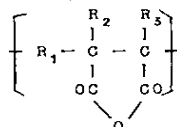
⑲代 理 人 弁理士 阿形明

#### 明 細 書

1 発明の名称 膨潤性物質の製造方法

2.特許請求の範囲

- (1) 不飽和ジカルボン酸無水物と低級オレフィンとの共重合体、ポリビニルアルコール及びポリオールを架橋化反応させることを特徴とする膨潤性物質の製造方法
- (2) 不飽和ジカルボン酸無水物と低級オレフィンとの共重合体が、一般式



(式中の  $R_1$  は炭素数 2～8 のアルキレン基、 $R_2$  と  $R_3$  は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基である)

で表わされる循環単位をもつ共重合体である特許請求の範囲第 1 項記載の方法

- (3) ポリビニルアルコールがケン化度 80～99%、重合度 500～2400 のものである特許

#### 請求の範囲第 1 項記載の方法

- (4) ポリオールがエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、メチルペンタトリオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリトリットの中から選ばれた少なくとも 1 種である特許請求の範囲第 1 項記載の方法
- (5) 不飽和ジカルボン酸無水物と低級オレフィンとの共重合体 100 重量部当り、ポリビニルアルコール 20～100 重量部及びポリオール 50～200 重量部を用いる特許請求の範囲第 1 項記載の方法

#### 3.発明の詳細な説明

本発明は、水を吸収して膨潤し、安定な膨潤体を形成しうる新規な膨潤性物質の製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、止水材料として用いた場合、締付間隙の拡大に容易に対応しうる膨潤体となり、かつ長期間にわたり経時的な劣化を起さない止水効果をもつ新規な膨潤性物質を製造する方法に関するものである。

これまで、構築物に生じる空隙に充てんして防

水するための多数のシーリング材が知られている。しかし、これらのシーリング材は、いずれも多かれ少なかれ実用に供した場合の欠点があり、十分満足しうるものとはいえない。

例えば、弾性を有するゴム系シーリング材は、長期間にわたって縮付けた状態に置くと弾性が低下し、空隙が拡大したときそれに対応して膨張できなくなるため、完全な防水効果が期待できないし、塑性変形するシーリング材は、空隙の縮小には追従しうるが拡大には追従できないので止水材料として不適當である。また、ホットメルト型シーリング材は長期間にわたって使用しているとその性質が劣化するし、施工後縮付間隙が拡大すると、その拡大分を補足できないという欠点がある。

したがって、構築物の施工後に生じるヘアークラックなどに起因する漏水を、従来のシーリング材、コーキング剤で補修することは、非常に困難であつた。

本発明者は、止水材料として用いた場合、縮付間隙の拡大に容易に対応しうる膨潤体となり、か

つ長期間にわたり経時的劣化を生じないすぐれた止水性をもつ膨潤性物質を得るために鋭意研究を重ねた結果、無水カルボン酸残基をもつ共重合体とポリビニルアルコールとポリオールとの混合物を架橋化反応させることによりその目的を達成しうることを見出した。

従来、無水カルボン酸残基をもつ共重合体のエステル化物又はアルカリ添加物を、ポリオール又はポリアミンで架橋化すれば膨潤体が得られることは知られているが、この膨潤体は水浴中で長期間にわたって膨潤状態を保持することができないので止水材料として用いることはできなかった。

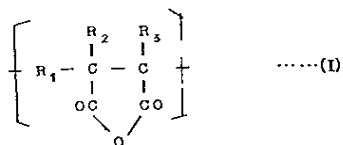
また、ポリビニルアルコールを加熱処理又は化学処理して不溶化する際に、水膨潤性の中間体を生じるが、このものは膨潤度が大きく、かつ水浴中で長期間膨潤状態を保持することができないので止水材料としては不適當である。

さらに、親水性高分子物質を所定の個所に塗布し加熱又は化学処理して防水する方法も提案されているが(特公昭47-6071号公報、特公昭

47-16874号公報)、これらは、いずれも膨潤度が小さく、また水浴中で長期間にわたり膨潤状態を保持することができないので止水材料として満足できるものではなかつた。

本発明に従えば、(i)不飽和ジカルボン酸無水物と低級オレフィンとの共重合体、(ii)ポリビニルアルコール及び(i)ポリオールの混合物を、架橋化反応させることにより、水を吸収して高倍率で膨潤し、かつ水浴中に長期間膨潤状態で置かれても安定であり、すぐれた止水効果を示す膨潤性物質を得ることができる。

前記(i)成分として用いられる共重合体は、例えば一般式



(式中の $R_1$ は炭素数2~8のアルキレン基、 $R_2$ と $R_3$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。)

で表わされる循環単位をもち、その平均重合度が $3 \times 10^2 \sim 10 \times 10^2$ の範囲にあるものである。

この共重合体は、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物と、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブテン、n-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキセン、2-エチル-1-ブテンなどの炭素数2~8のオレフィンとを、適当な溶媒中、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させることにより得られる。このものは非水溶性なので、通常はアルカリで中和して水溶性に変えて使用される。

また、前記(ii)成分として用いられるポリビニルアルコールは、ケン化度が80~99%好ましくは88~98%、重合度が500~2400好ましくは1500~2000のものであり、これは(i)成分100重量部当り20~100重量部好ましくは40~60重量部の割合で用いられる。

次に(i)成分として用いられるポリオールは、分子中に少なくとも2個の水酸基をもつ化合物であ

り、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、メチルペンタトリオール、ペンタエリトリット、ポリエチレングリコールなどをあげることができるが、常温で液体ないし半固体のものが望ましい。これらは単独で、また2種以上組合せて(イ)成分100重量部当り50~200重量部好ましくは80~120重量部の割合で用いられる。

本発明においては、これらの各成分を混合し、架橋化反応させる必要があるが、この反応は通常、混合物を100~150℃で5~30分間加熱することによつて行われる。この場合、所望に応じ混合物中に老化防止剤、発泡剤、界面活性剤、増量剤などの慣用助剤を添加することができる。

また、本発明においては、前記各成分の使用割合を変えることにより、膨潤度を任意に調整することができる。

この架橋化処理により、成分相互が複雑な反応を起し、三次元の架橋体を生成する。このようにして得た架橋体は、常温の水と接触した場合水を

吸収し、それ自身安定な膨潤体を形成する。この膨潤状態と乾燥状態の変化は可逆的である。

本発明により得られる膨潤性物質を止水材料として使用する場合には、例えばこれの原料混合物を、紙、織布、不織布、なわ、ひも、発泡体、ゴム、熱可塑性樹脂成形体、金属箔などの芯材に塗布又は含浸させ、常温で乾燥後、さらに100~150℃において5~30分間加熱することにより、芯材に担持させた膨潤性物質を形成させるのが有利である。

本発明においては、前記した(イ)成分、(ロ)成分及び(ハ)成分の全てを使用することが必要であり、(イ)成分すなわち共重合体と(ロ)成分すなわちポリオールのみを用いて得られる膨潤体は水中で簡単に崩壊し、長期間にわたつて安定な膨潤状態を保持することができない。これに(ハ)成分すなわちポリビニルアルコールを第三成分として添加することによりはじめて膨潤状態を長期間保持しうる上に、経時的変化のない、また可逆的な膨潤性を示す物質が得られる。

本発明による膨潤性物質は、前記したように芯材を用いて成形しうだけでなく、そのまま流延成形法、射出成形法、押出成形法あるいは圧延成形法などにより、フィルム状、シート状、ブロック状その他の立体形状に成形することができる。

このようにして得た成形体は、トンネル用セグメントのジョイントシール、プレキャストコンクリートのジョイントシール、地下構造物の外部防水、屋上防水、ポンプシャフトのシールドパッキング、ウインドシール、管路シール、グラウト剤などの止水材料として、あるいはこの膨潤体を適当な密封容器に充てんし緩衝材として使用することができる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

各例における止水性は、第1図に示す断面構造をもつ試験器を用い、次のようにして行つた。2枚のフランジ1, 1'の間に水膨潤性物質のシート状物試料8を締付圧力400 kg/cm<sup>2</sup>のボルト4本2, 2' (他の2本は図示せず)で固定したのち、

試験器の圧力水注入口3より水を注入し、試料に吸水させ、次にスプーサー4, 4'を用いてフランジの間隙をさらに2mmあけて漏水が認められるときの圧力を圧力計5で測定する。

#### 実施例1

粘度〔η〕0.76のイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体100gを28%アンモニア水溶液40gと混合したもの100重量部と、ケン化度99%、重合度1700のポリビニルアルコール50重量部と、分子量200のポリエチレングリコール100重量部とを混合し、さらに水重量部を加えて希釈する。

次に目付60g/m<sup>2</sup>のポリエステル不織布に、固形分目付量300g/m<sup>2</sup>になるように前記の溶液を含浸させ、熱風乾燥炉で乾燥させる。このようにして得られたシート状物質を、さらに100℃で30分間加熱処理する。

このようにして得られた膨潤性物質を、常温の水に浸せきしたところ、水を吸収して膨潤し、不透水層を形成した。このものを長期間にわたつて

水に浸せきし続けたが膨潤状態における含水倍率の変化は認められなかつた。この結果を、第2図に実線として示す。

次に乾燥状態での保存性を調べたところ常温及び50℃における経時変化はほとんど認められなかつた。常温に保存したときのデータを第3図に実線で示す。

さらに、いつたん膨潤したものを加熱乾燥したのち、再び水浴に浸せきし水を吸収させるという操作を繰り返し、その都度膨潤度を測定した。このときの結果を第4図に示す。この図から明らかなように、繰り返し後の膨潤度は、乾燥前の膨潤状態の場合とほとんど同等の膨潤度であつた。

またこのものについて止水試験した結果8.5kg/cm<sup>2</sup>の水圧で漏水は認められなかつた。

#### 比較例

比較のために、実施例におけるポリビニルアルコールだけを省いた混合物を用い、その他は実施例と全く同様にしてシート状物質を形成させた。この試料を用い、実施例と同じようにして、含水

倍率の膨潤状態の経時の変化、及び乾燥状態の経時の変化を調べ、その結果をそれぞれ第2図及び第3図に破線として示した。これらの図から明らかなように、このものは短時間浸せきでは見掛上の吸水が認められるが膨潤状態に長期間保持することができず、一時的に形成された不透水層が崩壊し、止水材料として使用しうるものではなかつた。また、乾燥状態においても時間の経過と共に含水倍率は著しく低下した。

また、このものについて止水試験した結果、

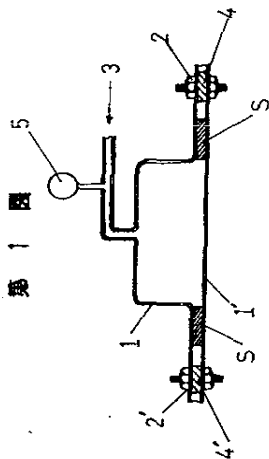
3.0kg/cm<sup>2</sup>の水圧で漏水が認められた。

#### 4. 図面の簡単な説明

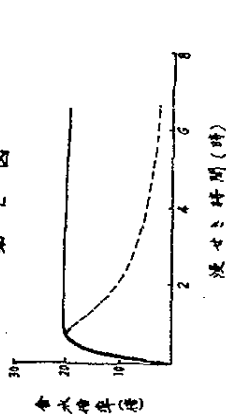
第1図は本発明の実施例で用いる止水性測定のための試験器の断面図、第2図、第3図及び第4図は本発明の実施例及び比較例の各種膨潤性を示すためのグラフである。

特許出願人 シーアイ化成株式会社

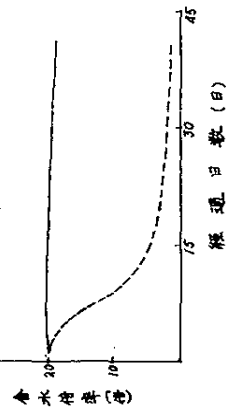
代理人 阿 形 明



第2図



第3図



第4図

